

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068361

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-253194

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD  
NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS  
SCIENCE  
DENKI KAGAKU KOGYO KK  
TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 23.08.2001

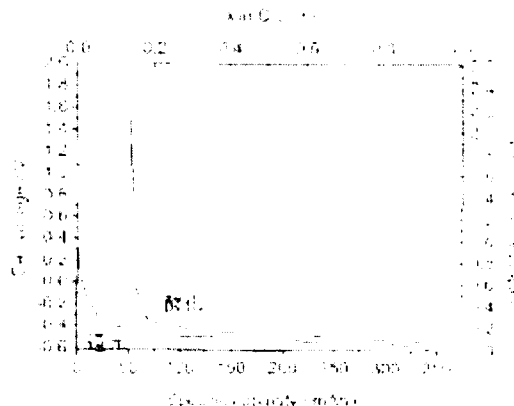
(72)Inventor : TAKADA KAZUNORI  
KONDO SHIGEO  
WATANABE JUN  
SASAKI TAKAYOSHI  
INADA TARO  
KAJIYAMA AKIHISA  
SASAKI HIDEKI

## (54) WHOLE SOLID LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a whole solid lithium secondary battery using a carbon material as an active material for a negative electrode.

SOLUTION: The whole solid lithium secondary battery uses a carbon material or a material with a lithium ion interposed between layers of the carbon material, as the active material for the negative electrode, wherein a solid electrolyte of lithium ionic conductivity which comes into contact with at least the active material for the negative electrode includes a substance comprising lithium sulfide and phosphorus sulfide, or a substance mainly comprising the lithium sulfide and the phosphorus sulfide with no transition metal element contained and with no silicon and germanium contained.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-68361

(P2003-68361A)

(43)公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース\*(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2001-253194(P2001-253194)

(22)出願日

平成13年8月23日(2001.8.23)

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(71)出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(71)出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

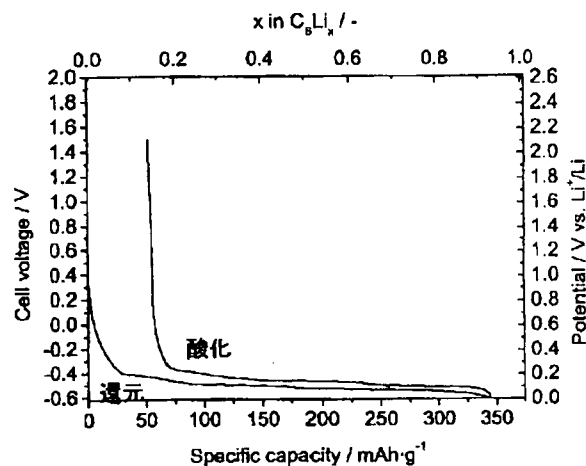
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】負極活物質として炭素材料を用いた全固体リチウム二次電池を得る。

【解決手段】負極活物質として炭素材料あるいは炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質を用いた全固体リチウム二次電池において、少なくとも該負極活物質に接するリチウムイオン伝導性固体電解質が、硫化リチウムと硫化リンよりなる物質、あるいは硫化リチウムと硫化リンを主体とし、遷移金属元素を含まず、かつケイ素とゲルマニウムを含有しない物質とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質が炭素材料あるいは炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質であり、少なくとも該負極活物質に接するリチウムイオン伝導性固体電解質が、硫化リチウムと硫化リンよりなる物質あるいは硫化リチウムと硫化リンを主体とし、かつ遷移金属元素を含まず、かつケイ素とゲルマニウムを含有しない物質であることを特徴とする全固体リチウム二次電池。

【請求項2】 請求項1記載の硫化リチウムと硫化リンを主体としケイ素を含有しない物質が、硫化リチウムと硫化リンと、ヨウ化リチウム、硫化ホウ素、硫化アルミニウム、リン酸リチウム、ホウ酸リチウム、酸化リチウムから選択される少なくとも一種の化合物よりなることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極活物質に炭素材料あるいは炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質を用いた全固体リチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等のポータブル機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。

【0003】また一方、リチウム電池の汎用化につれて、含有活物質量の増加による内部エネルギーの増加と、さらに電解質に用いられる可燃性物質である有機溶媒の含有量の増加により、電池の発火などの危険性に対する関心が近年クローズアップされてきた。リチウム電池の安全性を確保するための方法としては、有機溶媒電解質に代えて不燃性の物質である固体電解質を用いることが極めて有効であり、高い安全性を備えた全固体リチウム電池の開発が望まれている。

【0004】全固体リチウム電池に用いられるリチウムイオン伝導性固体電解質としては、高いイオン伝導性を有するものが好ましい。このような物質としては、1980年代に $10^{-3}$  S/cmのイオン伝導性を有する硫化物ガラス、すなわち $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ などが見出され、さらに近年では、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ なども見出されてきた。またこれらガラス状物質に加え、近年では結晶質の硫化物においても高いイオン伝導性が観測され、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ （結晶化ガラス）の組成で表すことができるリチウムイオン伝導性固体電解質の報告がなされている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら固体電解質のうち、特定の電極活物質に対して好適なものを選択に関してはこれまで言及されたことがなく、たとえば特開平11-219722号では、全固体リチウム二次電池を作製する上において、「本発明におけるリチウムイオン伝導性固体電解質としては、電池の出力を大きなものとするために、イオン伝導性の高いものを用いることが好ましい。 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ などの硫化物系の非晶質（ガラス状）リチウムイオン伝導性固体電解質は、 $10^{-4}$  S/cm以上の高いイオン伝導性を有することから好適である。」とのみ記載されており、さらにこれらリチウムイオン伝導性固体電解質より選ばれる好適な固体電解質としては、「これらの固体電解質は、一般的に出発物質の混合物を高温で熔融し、急冷することで合成される。 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ は、 $\text{SiS}_2$ の蒸気圧が $\text{B}_2\text{S}_3$ や $\text{P}_2\text{S}_5$ に比べて高いため、電解質合成時の出発物質の蒸散が少なく、工業的な大量合成にもっとも適している。」と記載されている。

【0006】電解質として $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池に関しては、R. Komiyama, A. Hayashi, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Solid State Ionics, **140**, 83 (2001)や、K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada, S. Kondo, Solid State Ionics, **79**, 288 (1995)、岩本和也、藤野信、高田和典、近藤繁雄、電気化学, **67**, 151 (1999)などの報告があり、これらの固体電解質のうち、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 系固体電解質が全固体リチウム二次電池に用いられるものとして最も好適であるかの印象を与える。

【0007】これらの報告において、全固体二次電池の負極活物質としては、インジウム-リチウム合金、あるいは $\text{Li}_{4/3}\text{-Ti}_{5/3}\text{-O}_4$ が用いられている。一方、現在リチウム二次電池の負極活物質としては、黒鉛層間化合物に代表される炭素材料が用いられている。黒鉛層間化合物は、 $372\text{mAh/g}$ もの理論容量と、約0.1Vのきわめて卑な電位を示し、リチウム二次電池を高エネルギー密度化する上において上記文献で報告されたインジウム-リチウム合金、あるいは $\text{Li}_{4/3}\text{-Ti}_{5/3}\text{-O}_4$ に比べ優れた材料である。

【0008】今回、発明者の検討において、黒鉛を負極活物質として用いた場合の電池特性は固体電解質の種類に大きく異なり、優れた性能の全固体リチウム二次電池を作製するためには、リチウムイオン伝導性固体電解質の選択がきわめて重要であることが明らかとなった。発明は、負極活物質として黒鉛層間化合物を用いた全固体リチウム二次電池において、用いる電解質としてもつと

も好適なものを選択し、全固体リチウム二次電池の高エネルギー密度化を可能とすることを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】負極活物質として炭素材料あるいは炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質を用いた全固体リチウム二次電池において、少なくとも該負極活物質に接するリチウムイオン伝導性固体電解質が、硫化リチウムと硫化リンよりなる物質、あるいは硫化リチウムと硫化リンを主体とし、遷移金属元素を含まず、かつケイ素とゲルマニウムを含有しない物質とする。

【0010】さらに、上記の硫化リチウムと硫化リンを主体としケイ素を含有しない物質として、硫化リチウムと硫化リンと、ヨウ化リチウム、硫化ホウ素、リン酸リチウム、ホウ酸リチウム、酸化リチウムから選択される少なくとも一種の化合物を用いる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質は、基本的に不動の骨格構造を形成する硫化物と、可動のリチウムイオン源となる硫化物より合成される。後者の硫化物としては硫化リチウムが用いられ、前者の硫化物としては先に述べた硫化リン、硫化ホウ素、硫化ケイ素をはじめ、硫化ゲルマニウム、硫化アルミニウム、硫化ガリウム等が用いられる。たとえば  $\text{LiSiCON}$  型結晶構造を有する  $\text{Li}_4\text{GeS}_4$  では  $\text{GeS}_4$  の四面体が骨格構造を形成し、その構造中を可動のリチウムイオンが拡散するものと考えられている。

【0012】本発明は、負極活物質として炭素材料を用いた全固体二次電池の固体電解質として、これらの骨格構造形成硫化物の中で、硫化ケイ素あるいは硫化ゲルマニウムを骨格構造形成に用いた固体電解質を用いた場合、充電時にリチウムイオンが炭素材料の層間に挿入される反応に加えて、ケイ素あるいはゲルマニウムの還元反応が副反応として生じることを見出したことに基づく。

【0013】すなわち、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  等のケイ素あるいはゲルマニウムを含む固体電解質を用いた場合には、電池の充電中に流れた電流は炭素材料へのリチウムイオンの挿入反応とケイ素あるいはゲルマニウムの還元反応に使われる。これらの反応のうち、後者の反応は可逆性に乏しく、したがって充電した電気量のうちケイ素あるいはゲルマニウムの還元反応に消費された電気量は、電池の放電時に取り出すことができない。

【0014】この課題に鑑みなされた本発明において最も重要な点は、負極活物質として炭素材料あるいは炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質を用いた全固体リチウム二次電池において、少なくとも該負極活物質に接する固体電解質が、ケイ素とゲルマニウムを含有しない物質であることである。さらに、骨格構造形成

硫化物として硫化リンを用いた場合には、リンが特に還元されにくい元素であり、さらに高いイオン伝導性を示す固体電解質とすることができるため好ましい。

【0015】本発明におけるリチウムイオン固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  の組成を基本とする。この組成を基本的な組成として有する限りにおいて、固体電解質は結晶質、非晶質のいずれのものも用いることができる。さらに、本発明において用いられるリチウムイオン伝導性固体電解質では、ケイ素とゲルマニウムを含まない範囲において、硫化リチウムと硫化リンにそのほかの成分(X)を加えることにより、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-X$  の組成としてもよい。

【0016】イオン伝導性を  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  そのものに比べて高いものとするために加えられるXとしては、ヨウ化リチウム ( $\text{LiI}$ )、硫化ホウ素 ( $\text{B}_2\text{S}_3$ )、硫化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) が挙げられる。Xが  $\text{LiI}$  の場合には、 $\text{LiI}$  が  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  構造中においてマイクロドメインを形成し、イオン伝導性を高める。また、Xが  $\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{S}_3$  の場合には、混合アニオン効果によりやはりイオン伝導性が高まる。

【0017】また、リチウムイオン伝導性固体電解質が非晶質(ガラス)の場合、Xとして酸化物あるいは酸素酸塩を用いることで、ガラス骨格をより安定なものとするることができる。このような効果を有するXとしては、リン酸リチウム、ホウ酸リチウム、酸化リチウムなどがあげられる。これらのXは、単独で、あるいは複数のものを同時に用いることができる。

【0018】本発明における固体電解質が遷移金属元素を含まないものである必要性は、周知のものである。固体電解質に遷移金属元素が含まれている場合には、負極活物質との接触において遷移金属元素が還元され、固体電解質として用いた物質が電子伝導性を示すようになり、電解質として作用しなくなる。

【0019】本発明における負極活物質は、炭素材料あるいは炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質である。黒鉛に代表される炭素材料をリチウム二次電池の負極活物質に用いた場合、充電状態においては炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された状態であり、完全放電状態においては層間のリチウムは脱離し、炭素材料となる。したがって、本発明における全固体リチウム二次電池の負極活物質の形態は、炭素材料あるいは炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質である。

【0020】本発明における全固体リチウム二次電池の正極材料としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などリチウム電池の正極材料として公知なものを用いることができる。そのほかの正極材料として、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等の材料を用いることもできる。しかしながら、本発明における負極活物質は炭素材料であ

り、炭素材料はリチウムイオンを挿入されていない状態が安定であることから、工業的にはリチウムを含有しない状態の炭素材料を用いて電池を構成することが好ましい。そのため、それに対して使用される正極活物質にはこれら化合物のうちリチウムが含有されていることが好ましい。

【0021】これら $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、リチウムイオンの脱離にともないリチウム基準で4Vの電位を示す。そのため、前記のXとして $\text{LiI}$ を用いた場合には、正極活物質との接触面においてヨウ化物イオンの酸化が起こる。そのため、これらの物質を正極活物質として用いる場合には、Xとして $\text{LiI}$ を含まないリチウムイオン伝導性固体電解質を用いるか、あるいは正極活物質と接触する部分において $\text{LiI}$ を含まない、他種のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いる必要がある。

【0022】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【0023】〔実施例〕本実施例においては、リチウムイオン伝導性固体電解質として $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の硫化物ガラスを用い、炭素材料として黒鉛の電極特性を調べた。固体電解質は、以下の方法により合成した。

【0024】まず、ヨウ化リチウム( $\text{LiI}$ )、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )、五硫化二リン( $\text{P}_2\text{S}_5$ )を40:41:19のモル比で混合した。次に、内面を炭素で被覆した石英管中にこの混合物を減圧封入し、950℃に加熱した。さらにこの石英管を水中に投じ、上記混合物の融液を急冷することにより、非晶質のリチウムイオン伝導性固体電解質を得た。

【0025】炭素材料としては、黒鉛(TIMCAL製、SFG-50)を用い、その電極特性を下記の方法で調べた。

【0026】上記で得たリチウムイオン伝導性固体電解質と黒鉛を1:1の重量比で混合し、電極材料とした。この電極材料(20mg)と、対極としてインジウムとリチウムの合金を用い、これらの間に上記の固体電解質を介し、3層のペレット状に成型し、測定セルとした。

【0027】この測定セルを10μAの定電流で充放電させることにより、黒鉛の電極特性を調べた。その結果を図1に示した。なお、図中において左の縦軸は測定セルの端子電圧、右の縦軸はその端子電圧より計算された黒鉛電極のリチウム電極基準の電位、下の横軸は黒鉛1gに対する容量、上の横軸はその容量から計算されたリチウムイオンの挿入量を示す。この図から明らかに第一回目の還元過程において344mAh/gの還元容量が観測され、それに対する第一回目の酸化過程における酸化電気量は292mAh/gであった。

【0028】〔比較例1〕本比較例においては、リチウ

ムイオン伝導性固体電解質として $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を用いた以外は実施例と同様に黒鉛の電極特性を調べた。固体電解質は、以下の方法により合成した。

【0029】まず、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )、硫化ゲルマニウム( $\text{GeS}_2$ )、五硫化二リン( $\text{P}_2\text{S}_5$ )を13:2:3のモル比で混合した。次に、内面を炭素で被覆した石英管中にこの混合物を減圧封入し、700℃に加熱した。8時間過熱の後、冷却し、リチウムイオン伝導性固体電解質を得た。

【0030】このようにしていた固体電解質を用いた以外は実施例と同様に測定セルを作製し、黒鉛の電極挙動を調べた。その結果、図2に示したように、第一回目の還元過程において1385mAh/gもの大きな還元電気量が観測された。それに対して、第一回目の酸化過程における酸化電気量は241mAh/gであった。

【0031】〔比較例2〕本比較例においては、リチウムイオン伝導性固体電解質として $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系固体電解質を用いた以外は実施例と同様に黒鉛の電極特性を調べた。

【0032】固体電解質は、リン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )、二硫化ケイ素( $\text{SiS}_2$ )を1:63:36のモル比で混合し、この混合物をアルゴン気流中950℃で熔融した後、双ローラーで融液を急冷することにより合成した。

【0033】このようにしていた固体電解質を用いた以外は実施例と同様に測定セルを作製し、黒鉛の電極挙動を調べた。その結果、第一回目の還元過程において1278mAh/gもの大きな還元電気量が観測された。それに対して、第一回目の酸化過程における酸化電気量は401mAh/gであった。

【0034】以上、実施例と比較例を比較すると明らかに、ケイ素あるいはゲルマニウムを含んだ固体電解質を用いた場合には、一回目の還元過程において黒鉛へのリチウムイオン挿入反応の理論容量(372mAh/g)をはるかに超える還元電気量が観測され、また一回目の酸化過程における電気量は還元過程における電気量に比べて極めて小さなものであった。この結果は、一回目の還元過程においては、黒鉛へのリチウムイオン挿入反応と同時に固体電解質中のケイ素あるいはゲルマニウムの還元反応が生じており、この反応が可逆性に乏しいことを意味するものと考えられた。

【0035】それに対して、ケイ素あるいはゲルマニウムを含まない固体電解質を用いた場合には、一回目の還元電気量は黒鉛へのリチウム挿入反応の理論容量に極めて近いものであり、またその可逆性も高く、固体電解質の還元反応が起こっていないものと思われた。

【0036】なお本発明の効果を明快な形で明らかとするために、負極の単極挙動のみを調べ、本発明の効果を示した。全固体リチウム二次電池を構成する上で、これ

に対して使用する正極としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  等、これまでに公知な技術を用いることで、全固体リチウム二次電池を作製することが可能であることは明らかである。

【0037】

【発明の効果】本発明によると、負極活物質として炭素材料あるいは炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入さ\*

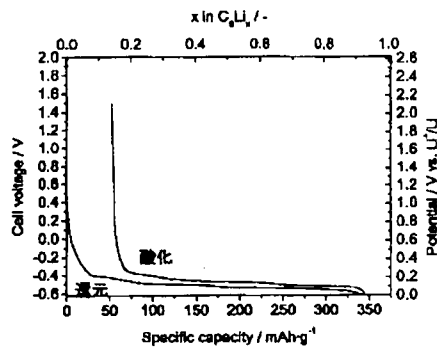
\*れた物質を用いた全固体リチウム二次電池を作製することができる。

【図面の簡単な説明】

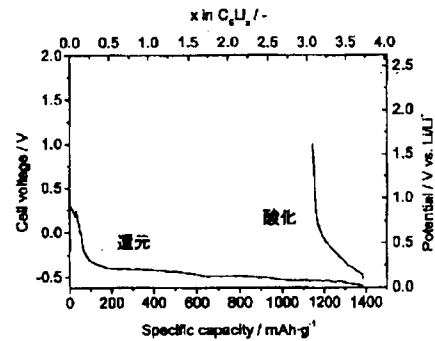
【図1】 本発明の一実施例における黒鉛材料の電極特性（充放電特性）を示した図である。

【図2】 本発明の一比較例における黒鉛材料の電極特性（充放電特性）を示した図である

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 高田 和典  
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立  
行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 近藤 繁雄  
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立  
行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 渡辺 遵  
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立  
行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 佐々木 高義  
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立  
行政法人物質・材料研究機構内

- (72)発明者 稲田 太郎  
東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化  
学工業株式会社中央研究所内
- (72)発明者 梶山 亮尚  
広島県大竹市明治新開1番4号 戸田工業  
株式会社創造本部内
- (72)発明者 佐々木 秀樹  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内
- Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK02 AK03 AK05 AL06  
AM12